

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-286761

(43)公開日 平成5年(1993)11月2日

(51)Int.Cl. ⁶

識別記号

F I

C04B 35/44

35/50

H01S 3/16

8934-4M

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

(21)出願番号 特願平4-91160

(22)出願日 平成4年(1992)4月10日

(71)出願人 000170716

黒崎窯業株式会社

福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号

(72)発明者 木下 俊之

福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号

黒崎窯業株式会社内

(72)発明者 池末 明生

福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号

黒崎窯業株式会社内

(74)代理人 弁理士 小堀 益

(54)【発明の名称】 固体レーザー用多結晶透明YAGセラミックスの製造方法

(57)【要約】

【目的】 各種レーザー発光元素を添加し、良質の光学的特性を有する透明YAGセラミックスを比較的簡単に製造する手段を見出す。

【構成】 純度99.9重量%以上でそれぞれの比表面積が1~50m²/g及び5~100m²/gのAl₂O₃及びY₂O₃粉末に、ランタニド元素及びCr、Ti元素を1種以上添加し、さらに焼結助剤としてLi₂O、Na₂O、MgO、CaO、SiO₂の酸化物成分を、1種の場合には50~10000ppm、又2種以上の場合には50~20000ppmの範囲で添加して混練成形し、その後1600~1850°Cの温度により焼成する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 純度 99.9 重量%以上でそれぞれの比表面積が $1 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 及び $5 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ の Al_2O_3 及び Y_2O_3 粉末に、ランタニド元素及び Cr 、 Ti 元素を 1 種以上添加し、さらに焼結助剤として Li_2O 、 Na_2O 、 MgO 、 CaO 、 SiO_2 の酸化物成分を、1 種の場合には $50 \sim 10000 \text{ ppm}$ 、又 2 種以上の場合には $50 \sim 20000 \text{ ppm}$ の範囲で添加して混練成形し、その後 $1600 \sim 1850^\circ \text{C}$ の温度により焼成することによる固体レーザ用多結晶透明イットリウム・アルミニウム・ガーネット・セラミックスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、レーザ発振素子として好適に使用されるガーネット構造を有し、化学式が $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ として表される透明化したイットリウム・アルミニウム・ガーネット・セラミックス (YAG) の製造に関する。

【0002】

【従来の技術】 YAG は、発光に関与する元素として、 Nd 、 Ho 等のランタニド元素を添加し、チョコラルスキー法、フローティングゾーン法あるいはブリッジマン法にて単結晶化することによってレーザ光を発振することが可能となる。

【0003】 YAG レーザは、添加元素により発振波長が異なり、特に Nd は発光波長が $1.06 \mu\text{m}$ と短く高出力なレーザ光が得られることから、ファイバー分岐光源や各種材料の切断、溶接、アニール、また近年 SHG 素子を用い波長変換して微細加工及びレーザメス等に利用されている。

【0004】 また Nd 以外の発光元素の添加、例えば Tm は発光波長が約 $2 \mu\text{m}$ であることから、医療用、特に眼科用として応用され、 Er 、 Ho 等も長波長発振ができることから、通信用やレーザレーダ等への応用が進みつつある。

【0005】 この単結晶を合成する場合に、単結晶を育成する装置や育成に用いるイリジウム坩堝が極めて高価であること、育成温度が約 2000°C を必要とし、かつ育成速度が $0.2 \sim 0.3 \text{ mm/hr}$ と極めて遅く、製造コスト及び製造時間がかかりすぎる、装置 1 基に対し 1 本の単結晶ロッドしか得られず生産性が低いこと、単結晶ロッドの径が 50 mm 前後の小さなものしか得られない等、様々な問題が存在している。

【0006】 近年、透明 YAG セラミックスの合成法として、たとえば、特開平 1-264963 号公報、特開平 2-283663 号公報に記載されているが、これらは複雑な湿式法により複合粉末を合成しなくてはならず、製造コストの面で問題がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明が解決すべき課題は、レーザ発振素子として好適に使用されるガーネット構造を有し、化学式が $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ で現される透明化した YAG セラミックス及び、各種レーザ発光元素を添加した透明 YAG セラミックスを比較的簡単に製造する手段を見出すことにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明の透明 YAG セラミックスの合成法は、99.9 重量%以上の純度を有し、かつ BET 法により測定したそれぞれの比表面積が $1 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 及び $5 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ である Al_2O_3 及び Y_2O_3 粉末を YAG 組成近傍となるよう秤量し、これにランタニド元素及び Cr 、 Ti 元素成分を添加し、さらに焼結助剤として Li_2O 、 Na_2O 、 MgO 、 CaO 、 SiO_2 の酸化物成分を、1 種の場合には $50 \sim 10000 \text{ ppm}$ 、又 2 種以上の場合には $50 \sim 20000 \text{ ppm}$ の範囲で添加し、これをポットミル等により混合後、一軸又は等方圧プレス等によって目的となるように成型し、さらにこの成型体を $1600 \sim 1850^\circ \text{C}$ の酸素ガス、水素ガス中、または 10^{-1} Torr 以上の真空中において焼成することによって前記目的を達成した。

【0009】

【作用】 本発明は、適正な純度及び比表面積の Al_2O_3 、 Y_2O_3 粉末を用い、ランタニド元素及び Cr 、 Ti 元素成分を添加し、さらに焼結助剤として Li_2O 、 Na_2O 、 MgO 、 CaO 、 SiO_2 の酸化物成分を 1 種以上添加し、適性な条件下で合成を行なうことによって、レーザ発振機能が付加された透明な高密度焼結体を得ることができ、この高密度焼結体は従来の単結晶材料に匹敵する性能を示すという知見に基づいて完成した。

【0010】 Al_2O_3 、 Y_2O_3 粉末を YAG 組成に秤量するとき、ランタニド元素成分を添加する場合は Y_2O_3 の一部を、また Cr 、 Ti 元素成分を添加する場合には Al_2O_3 の一部を置換する。添加に際しては、硫酸塩、硝酸塩等の塩類、アルコキシド、酸化物粉末を使用できるが、適用する添加方法について特に限定されるものではない。この配合にアルコール等の有機溶媒又は蒸留水を加え、ポットミル中で混合する。この混合された粉末を減圧下又は常圧下で乾燥させる。得られた均一な混合粉末は、一軸プレスまたは冷間等方圧プレス等によって所定形状に成形する。次いで $1600 \sim 1850^\circ \text{C}$ の温度で $5 \sim 100$ 時間、酸素ガス、水素ガス中、または真空中で焼成することによって、場合によっては HP や HIP で処理することによっても透明度の高い高密度 YAG セラミックスが得られる。

【0011】 本発明では、焼結中に出発原料である Al_2O_3 、 Y_2O_3 粉末が反応をしながら焼結が進行していくが、最初に $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ が生成し、その後 YAlO_3 が生成し、次いでこの YAlO_3 が残存する Al_2O_3

O_i と反応して最終的に YAG となる。この焼結過程において、使用粉末の反応性が低い場合は、焼結の最終段階まで光学的に異方性を示す YAlO_i が残存し、焼結体の透明度を著しく低下させる。本発明では、特に Y_i O_i 粉末の反応性が重要であることが判明しており、適用する Y_i O_i 粉末の比表面積は Al_i O_i の約 2 倍以上に設定することが好ましい。また、反応性の面から Al_i O_i や Y_i O_i はできるだけ焼結性が良く、且つ比表面積が大きいもの程望ましいが、比表面積を上げすぎると粉末の表面性状が特に空気中の水分や炭酸ガスとの反応により変化し、また、圧粉体を作成する場合に充填密度が下がりすぎるため、Al_i O_i では 1 ~ 50 m²/g、Y_i O_i では 5 ~ 100 m²/g が適当である。

【0012】また、焼結助剤として Li_i O、Na_i O、MgO、CaO、SiO₂ 成分を添加する際には、硫酸塩、硝酸塩等の塩類、アルコキシド、酸化物粉末そのものを使用できるが、適用する添加方法について特に限定されるものではない。これらの焼結助剤は、焼結体中の粒子を若干粒成長させると同時に、前述した光学的異方性を示す物質の除去を促進させる効果があり、これら焼結助剤の添加により焼成時間を短縮できる。Na、Ca、Si イオンは Al イオンと、Li イオンは Y イオンと、Mg イオンは両者と置換できることから、焼結体中に異物として存在することはなく、したがって光学的特性を低下させる要因にはならない。しかし、電荷の異なるイオンを Al や Y と置換すれば、結晶内部のチャージバランスが崩れてくるので、そのバランスを保つために結晶内部に格子欠陥が発生する。この欠陥は、光の波長レベルより遙に小さい欠陥であるので、粒界や気孔などのマクロ的欠陥に比べ、光学的特性に及ぼす影響はかなり小さいが、ある領域を超えれば結晶への着色やレーザ発光する結晶場（母材：ホスト）への影響がでる。また、この焼結助剤は、Al、Y が原子価が 3 価であるのに対し、Li、Na は 1 価、Mg、Ca は 2 価、Si は 4 価であるので、それぞれ添加する量を調整して、チャージバランスをとれば、前記のような問題は殆どなくなる。具体的には、1 価と 4 価、2 価と 4 価、1 価と 2 価及び 4 価の組合せが望ましい。以上より、1 種の焼結助剤を用いる場合 50 ~ 10000 ppm、また 2 種類以上の場合 50 ~ 20000 ppm の範囲の添加量とし適当なチャージバランスとなるようにすれば良

い。但し、焼結助剤として指定した元素は、レーザ発振の際発光元素に悪影響を及ぼさないように、d 及び f 電子を含まず、Al、Y と置換できるものに限られる。所定量以上を添加した場合には、粒界中に添加物質が析出したり、また異常粒成長を起こして不均一な組織となり、光学的性質を低下させる要因となり、また添加量が少ない場合にはその効果を十分に発揮できず、添加量は上記範囲に限定される。

【0013】

10 【実施例】 Al_i O_i、Y_i O_i、それぞれの粉末を合量 100 g 秤量し、ポットミル中へそれぞれの粉末とエチルアルコール 300 cc、さらにアルミナボール 500 g を入れ、これにランタニド元素及び Cr、Ti 元素成分を添加し、さらに焼結助剤として Li_i O、Na_i O、MgO、CaO、SiO₂ を添加し、24 時間混合した。混合した粉末を 500 mmHg の減圧下で乾燥し、乾燥した粉末を乳鉢で軽く再混合した。

20 【0014】この粉末を直径 50 mm、高さ 15 mm のタブレットに仮成形後、ラバープレスにより成形圧 1000 kg/cm² で成形した。

【0015】この成形体を電気炉に入れ、100°C/h r で昇温し、所定温度にて 5 時間焼成後、100°C/h r で冷却した。得られた焼結体は直径 15 mm、厚さ 1 mm の試料に加工した。試料の両面は 1 μm のダイヤモンドペーストにより鏡面仕上げした。

30 【0016】表 1 に示す実施例 1 ~ 18 は、純度 99.99 重量%の Al_i O_i、Y_i O_i 粉末の組成比を 42.9 : 57.1（すなわちモル比で 5 : 3）とすることを基準とし、ランタニド元素または Cr 元素成分を添加したものに、焼結助剤として、Li_i O、Na_i O、MgO、CaO、SiO₂ の一種以上を特許請求の範囲内で添加し、Al_i O_i、Y_i O_i 粉末の比表面積をそれぞれ 2 ~ 50 m²/g、5 ~ 100 m²/g の範囲で変動させたもの、また、焼結温度を 1600 ~ 1800 °C まで変化させたもの、さらには焼成雰囲気酸素中、水素中、真空中と変化させた結果を示す。なお、ここでは、ランタニド元素及び Cr、Ti 元素として Nd、Ho、Tm 及び Cr のみを記載しているが、他の添加物質においても同等の結果が得られた。

【0017】

40 【表 1】

| 実施例 | Al ₂ O ₃ の 比表面積 (m ² /g) | Y ₂ O ₃ の 比表面積 (m ² /g) | 発光元素 | 添加量 (at%) | 焼結助剤 | 添加量 (ppm) | 焼成温度 (°C) | 焼成時間 (hr) | 焼成 雰囲気 | 焼結体 密度 (g/cm ³) | 透過率 (%)※ |
|-----|---|--|------------|---------------|-------------------------------------|--------------|--------------|--------------|-----------|-----------------------------------|-------------|
| 1 | 2 | 5 | Nd | 1.0 | Li ₂ O | 1000 | 1700 | 5 | 真空 | 4.54 | 76 |
| 2 | 8 | 25 | Nd | 1.0 | Li ₂ O | 1000 | 1700 | 5 | 真空 | 4.55 | 80 |
| 3 | 20 | 50 | Nd | 1.0 | Li ₂ O | 1000 | 1700 | 5 | 真空 | 4.54 | 79 |
| 4 | 50 | 100 | Nd | 1.0 | Li ₂ O | 180 | 1700 | 5 | 真空 | 4.54 | 78 |
| 5 | 8 | 25 | Nd | 1.0 | MgO | 500 | 1700 | 5 | 酸素 | 4.54 | 79 |
| 6 | 8 | 25 | Nd | 1.0 | MgO | 4500 | 1700 | 5 | 水素 | 4.54 | 79 |
| 7 | 8 | 25 | Nd | 1.0 | CaO | 4000 | 1600 | 5 | 真空 | 4.53 | 76 |
| 8 | 8 | 25 | Nd | 1.0 | CaO | 400 | 1800 | 5 | 真空 | 4.55 | 79 |
| 9 | 8 | 25 | Nd | 0.6 | Na ₂ O | 360 | 1700 | 5 | 真空 | 4.55 | 80 |
| 10 | 8 | 25 | Nd | 4.0 | Na ₂ O | 800 | 1700 | 5 | 真空 | 4.54 | 79 |
| 11 | 8 | 25 | Nd | 8.0 | Na ₂ O | 800 | 1700 | 5 | 真空 | 4.54 | 79 |
| 12 | 8 | 25 | Nd | 12.0 | Na ₂ O | 800 | 1700 | 5 | 真空 | 4.54 | 79 |
| 13 | 8 | 25 | Tm, Ho | 5.4, 0.4 | Li ₂ O, SiO ₂ | 3000, 10000 | 1700 | 5 | 真空 | 4.53 | 75 |
| 14 | 8 | 25 | Tm, Ho | 5.4, 0.4 | MgO, SiO ₂ | 500, 1500 | 1700 | 5 | 真空 | 4.54 | 80 |
| 15 | 8 | 25 | Tm, Ho | 5.4, 0.4 | Na ₂ O, SiO ₂ | 400, 1800 | 1700 | 5 | 真空 | 4.54 | 80 |
| 16 | 8 | 25 | Tm, Ho, Cr | 6.0, 0.4, 0.8 | CaO, SiO ₂ | 700, 600 | 1700 | 5 | 真空 | 4.54 | 79 |
| 17 | 8 | 25 | Tm, Ho, Cr | 6.0, 0.4, 0.8 | Li ₂ O, SiO ₂ | 3000, 10000 | 1700 | 5 | 真空 | 4.53 | 74 |
| 18 | 8 | 25 | Tm, Ho, Cr | 6.0, 0.4, 0.8 | MgO, SiO ₂ | 600, 7000 | 1700 | 5 | 真空 | 4.54 | 77 |

※:測定波長700nm

比較例

市販されているYAG単結晶を同じ試料サイズに切り出し、両面研磨後、透過率を測定したところ、波長700nmでの透過率が80%であった。

【0018】表2に示す比較例1～14は、市販のAl₂O₃、Y₂O₃粉末(比表面積0.5m²/g、2m²/g)を使用した場合、または、Al₂O₃あるいはY₂O₃のどちらかの粉末が特許請求範囲外であるも

の、また、これに特許請求範囲内のLi₂O、Na₂O、MgO、CaO、SiO₂を添加した場合の結果を、また特許請求範囲内のAl₂O₃、Y₂O₃粉末にLi₂O、Na₂O、MgO、CaO、SiO₂を請求範囲外の添加量加えた場合の結果を示す。

【0019】比較例1～13は焼結温度において5時間、比較例14は100時間保持したデータであり、焼結助剤として添加した各成分の効果が透過率の相違とな

って示されている。
【0020】

【表2】

| 比較例 | Al ₂ O ₃ の 比表面積 (m ² /g) | Y ₂ O ₃ の 比表面積 (m ² /g) | 発光元素 | 添加量 (at%) | 焼結助剤 | 添加量 (ppm) | 焼成温度 (°C) | 焼成時間 (hr) | 焼結体密度 (g/cm ³) | 透過率 (%)※ |
|-----|---|--|------------|---------------|-------------------------------------|--------------|--------------|--------------|-------------------------------|-------------|
| 1 | 0.5 | 2 | Nd | 1.0 | Li ₂ O | 1000 | 1700 | 5 | 4.51 | 12 |
| 2 | 0.5 | 2 | Nd | 1.0 | Na ₂ O | 360 | 1700 | 5 | 4.52 | 13 |
| 3 | 0.5 | 28 | Nd | 1.0 | MgO | 500 | 1700 | 5 | 4.53 | 18 |
| 4 | 0.5 | 28 | Nd | 1.0 | CaO | 4000 | 1700 | 5 | 4.53 | 20 |
| 5 | 8 | 2 | Nd | 1.0 | Li ₂ O, SiO ₂ | 3000, 10000 | 1700 | 5 | 4.52 | 15 |
| 6 | 8 | 2 | Nd | 1.0 | Na ₂ O, SiO ₂ | 4000, 8000 | 1700 | 5 | 4.51 | 16 |
| 7 | 8 | 28 | Nd | 1.0 | MgO, SiO ₂ | 16000, 17000 | 1700 | 5 | 4.54 | 14 |
| 8 | 8 | 28 | Nd | 1.0 | CaO, SiO ₂ | 17000, 16000 | 1700 | 5 | 4.54 | 16 |
| 9 | 8 | 28 | Tm, Ho | 5.4, 0.4 | Li ₂ O | 30000 | 1700 | 5 | 4.54 | 18 |
| 10 | 8 | 28 | Tm, Ho | 5.4, 0.4 | Li ₂ O, SiO ₂ | 15000, 20000 | 1700 | 5 | 4.53 | 15 |
| 11 | 8 | 28 | Tm, Ho, Cr | 6.0, 0.4, 0.8 | MgO | 40000 | 1700 | 5 | 4.54 | 17 |
| 12 | 8 | 28 | Tm, Ho, Cr | 6.0, 0.4, 0.8 | MgO, SiO ₂ | 20000, 20000 | 1700 | 5 | 4.54 | 13 |
| 13 | 8 | 28 | Nd | 1.0 | — | — | 1700 | 5 | 4.53 | 28 |
| 14 | 8 | 28 | Nd | 1.0 | — | — | 1700 | 100 | 4.54 | 78 |

※：測定波長700nm

実施例品は市販のYAG単結晶と略同等の透過率が現出でき、比表面積の小さな粉末を使用した場合、あるいはどちらかの粉末が特許請求範囲外の比表面積の粉末を用いた場合は、粉末の反応性が低いために焼結体中に光学

的異方性を示す相が多く存在し、このため透過率が低い。さらに、この配合に特許請求範囲内のLi₂O、Na₂O、MgO、CaO、SiO₂を添加しても透過率の向上は見られない。また、Li₂O、Na₂O、Mg

O、CaO、SiO₂ の添加量が特許請求範囲以下の場合には、焼結促進の効果は見られず、逆に添加量が多い場合には、添加物質が粒界中に析出したり異常粒成長が起こり透過率が低くなった。

【0021】

【発明の効果】本発明によって以下の効果を奏することができる。

【0022】(1) アルコキシドや共沈法等の複雑でかつコスト的に高価な湿式法による粉末合成も必要とせず、比較的簡単なプロセスによって単結晶とほぼ同等の光学的特性を有する透明なYAGセラミックスの合成が可能となる。

【0023】(2) 得られた各種元素を添加した透明なYAGセラミックスは、レーザ発振小ロッドとして好適に使用される。

【0024】(3) 得られた各種元素を添加した透明なYAGセラミックスは、従来の単結晶に比較してレーザ発振に寄与する元素を高濃度にすることが可能であるので、高出力のレーザが発振でき、従来の単結晶より小型化できる。

【0025】(4) 製造法自体が従来とは異なるセラミックス技術により、合成が可能であるので、製造コストの大幅低下、製造工程の大幅短縮、さらには大型ロッドやスラブの作成が可能である。

【手続補正書】

【提出日】平成4年6月3日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決すべき課題は、レーザ発振素子として好適に使用されるYAG単結晶と同等またはそれ以上の光学的特性を有する多結晶透明YAGセラミックスを製造する手段を提供することにある。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-286761

(43)Date of publication of application : 02.11.1993

(51)Int.Cl. C04B 35/44
C04B 35/50
H01S 3/16

(21)Application number : 04-091150 (71)Applicant : KUROSAKI REFRACT CO LTD
(22)Date of filing : 10.04.1992 (72)Inventor : KINOSHITA TOSHIYUKI
IKESUE AKIO

(54) MANUFACTURE OF POLYCRYSTALLINE TRANSPARENT YAG CERAMIC FOR SOLID LASER

(57)Abstract:

PURPOSE: To find out a means to relatively simply manufacture a transparent YAG ceramic being of excellent quality at the optical properties by adding various laser light emitting elements.

CONSTITUTION: One or more kinds among a lanthanide element and Cr, Ti elements are added to the Al₂O₃ and Y₂O₃ powder whose purities are >99.9wt.% and respective specific surface areas are 1-50m²/g and 5-1002/g and the oxide components of Li₂O, Na₂O, MgO, CaO and SiO₂ as the sintering auxiliaries are added in the range of 50-10000ppm if one of them is used or in the range of 50-20000ppm if ≥ two kinds are used, and they are kneaded and compacted and then fired at 1600-1850°C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] 99.9 % of the weight or more of purity -- each specific surface area -- aluminum $2O_3$ of 1-50m² / g, and 5-100m² / g And $Y_2 O_3$ To powder A lanthanide and Cr, and one or more sorts of Ti elements are added, and it is $Li_2 O$, $Na_2 O$, and MgO , CaO and SiO_2 as sintering acid further. An oxide component In the case of one sort, in the case of 50-10000 ppm and two sorts or more, add in 50-20000 ppm, and kneading shaping is carried out. A manufacture method of polycrystal transparence yttrium aluminum garnet ceramics for solid state laser by calcinating with temperature of 1600-1850-degreeC after that.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention has the garnet structure suitably used as a laser oscillation element, and relates to the manufacture of the yttrium aluminum garnet ceramics (YAG) as which a chemical formula is expressed as Y₃ aluminum 5O₁₂ and which carried out the rarefaction.

[0002]

[Description of the Prior Art] As an element which participates in luminescence, YAG adds lanthanides, such as Nd and Ho, and becomes possible [oscillating a laser beam] by single-crystal-izing with a Czochralski process, a floating zone method, or a Bridgman method.

[0003] Since, as for an YAG laser, a laser beam [short / as 1.06 micrometers / luminescence wavelength and high power] is obtained by oscillation wavelength changing with alloying elements, especially Nd carries out wavelength conversion cutting of the light source for fiber branching, or various materials, welding, annealing, and in recent years using an SHG element, and is used for micro processing, a laser knife, etc.

[0004] Moreover, since addition of luminescence elements other than Nd, for example, Tm, is applied as medical application, especially an object for ophthalmology since luminescence wavelength is about 2 micrometers, and Er, Ho, etc. can perform a long wavelength oscillation, the application to the object for a communication link, a laser radar, etc. is progressing.

[0005] When compounding this single crystal, the iridium crucible used for the equipment which raises a single crystal, or training is very expensive, Various problems -- training temperature needs about 2000 degrees C, and training speed is very as slow as 0.2 - 0.3 mm/hr, and only what has around [small] 50mm is obtained for the path of that a manufacturing cost and production time start too much, that only one single crystal rod is obtained to one equipment, but productivity is low, and a single crystal rod -- exist.

[0006] In recent years, as a synthesis method of the transparence YAG ceramics, although indicated by JP,1-264963,A and JP,2-283663,A, these must compound the end of composite powder with a complicated wet method, and have a problem in respect of a manufacturing cost.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The technical problem which this invention should solve has the garnet structure suitably used as a laser oscillation element, and a chemical formula is to find out a means to manufacture comparatively simply the YAG ceramics which is expressed with Y₃ aluminum 5O₁₂ and which carried out the rarefaction, and the transparence YAG ceramics which added various laser luminescence elements.

[0008]

[Means for Solving the Problem] A synthesis method of transparence YAG ceramics of this invention aluminum 2O₃ each specific surface area of whose which has 99.9% of the weight or more of purity, and was measured with a BET adsorption method is 1-50m² / g, and 5-100m² / g And Y₂ O₃ Weighing capacity of the powder is carried out so that it may become near the YAG presentation. A lanthanide and

Cr, and Ti element component are added to this. As sintering acid further Li_2O , Na_2O , and MgO , CaO and SiO_2 In the case of one sort, an oxide component 50-10000 ppm, In the case of two or more sorts, it adds in 50-20000 ppm. This with a pot mill etc. Moreover, after mixing, It cast so that it might become the purpose with one shaft or a ***** press, and said purpose was attained by calcinating this molding object further in oxygen gas of 1600-1850-degreeC, and hydrogen gas, and under a vacuum of 10 to 1 or more Torrs.

[0009]

[Function] This invention is aluminum 2O_3 of proper purity and specific surface area, and Y_2O_3 . Using powder, a lanthanide and Cr, and Ti element component are added, and it is sintering acid further. Li_2O , Na_2O , and MgO , CaO and SiO_2 By adding one or more sorts of oxide components, and compounding under fitness conditions, the transparent high density sintered compact with which the laser oscillation function was added could be obtained, and this high density sintered compact was completed based on the knowledge that the engine performance which is equal to the conventional single crystal material is shown.

[0010] aluminum 2O_3 and Y_2O_3 the case where a lanthanide component is added when carrying out weighing capacity of the powder to a YAG presentation -- Y_2O_3 a part -- moreover -- the case where Cr and Ti element component are added -- aluminum 2O_3 A part is replaced. Although salts, such as a sulfate and a nitrate, an alkoxide, and oxide powder can be used on the occasion of addition, it is not limited especially about the addition method to apply. An organic solvent or distilled water, such as alcohol, are added to this combination, and it mixes in a pot mill. This mixed powder is dried under reduced pressure or ordinary pressure. The obtained uniform mixed powder is fabricated in a predetermined configuration with **** presses, such as between a 1 shaft press or the cold, etc. Subsequently, the highly transparent high density YAG ceramics is obtained also by processing by HP or HIP depending on the case by calcinating in oxygen gas, hydrogen gas, or a vacuum at the temperature of 1600-1850 degrees C for 5 to 100 hours.

[0011] aluminum 2O_3 which is a start raw material during sintering in this invention, and Y_2O_3 Although sintering advances while powder reacts, it is Y_4 aluminum 2O_9 to the beginning. It generates, YAlO_3 generates after that, and, subsequently it is this YAlO_3 . aluminum 2O_3 which remains It reacts and, finally is set to YAG. It is YAlO_3 which shows an anisotropy optically to the culmination of sintering in this sintering process when the reactivity of use powder is low. It remains and the transparency of a sintered compact is reduced remarkably. Especially at this invention, it is Y_2O_3 . Y_2O_3 which it has become clear that powdered reactivity is important and is applied A powdered specific surface area is aluminum 2O_3 . It is desirable to set up more than twice [about]. moreover, a reactant field to aluminum 2O_3 Y_2O_3 although a larger thing has a more desirable specific surface area, if specific surface area is raised with a degree of sintering sufficient as much as possible too much -- the powdered surface -- description -- especially -- the moisture in air, and reaction with carbon dioxide gas since pack density falls too much when changing and creating a green compact -- aluminum 2O_3 **** -- $1\text{-}50\text{m}^2/\text{g}$, and Y_2O_3 **** -- $5\text{-}100\text{m}^2/\text{g}$ is suitable.

[0012] Moreover, it is Li_2O , Na_2O , and MgO , CaO and SiO_2 as sintering acid. Although salts, such as a sulfate and a nitrate, an alkoxide, and the oxide powder itself can be used in case a component is added, it is not limited especially about the addition method to apply. While these sintering acid carries out grain growth of the particle in a sintered compact a little, it is effective in promoting removal of the material in which the optical anisotropy mentioned above is shown, and can shorten firing time by addition of these sintering acid. Na, calcium, and Si ion do not become the factor which it does not exist as a foreign matter in a sintered compact, therefore reduces an optical property since aluminum ion and Li ion can replace Y ion and Mg ion by both. However, if the ion with which charges differ is replaced by aluminum or Y, since the charge balance inside a crystal will collapse, in order to maintain the balance, a lattice defect occurs inside a crystal. Since this defect is a defect smaller than the wavelength level of light to Haruka, compared with macro-defects, such as a grain boundary and pore, the effect affect an optical property is quite small, but if a certain field is exceeded, the coloring to a crystal and the effect on the crystal field (base material: host) which carry out laser luminescence will come out.

Moreover, if Li and Na prepare the amount in which they add divalent and Si to aluminum and Y being [the valence of this sintering acid] trivalent, respectively since univalent, and Mg and calcium are tetravalence and maintain charge balance, most above problems will be lost. Specifically, combination univalent, divalent [tetravalence and divalent], univalent [tetravalent and univalent], divalent, and tetravalent is desirable. As mentioned above, what is necessary is to consider as the addition of the range of 50-20000 ppm in the case of 50-10000 ppm and two kinds or more, and just to make it become suitable charge balance, when using one sort of sintering acid. However, the element specified as sintering acid is restricted to what can be replaced by aluminum and Y excluding d and f electrons so that it may not have a bad influence on a luminescence element in the case of laser oscillation. When more than the specified quantity is added, it becomes the factor which the quality of an additive deposits, and abnormality grain growth is caused [factor], and it becomes [factor] an uneven organization, and reduces optical property all over a grain boundary, and when there are few additions, the effect cannot fully be demonstrated, but an addition is limited to the above-mentioned range.

[0013]

[Example] aluminum $2O_3$ and $Y_2 O_3$ each powder -- total amount the weighing capacity of 100g -- carrying out -- the inside of a pot mill -- powder and each ethyl alcohol 300cc -- further -- alumina-balls 500g -- putting in -- this -- a lanthanide and Cr, and Ti element component -- adding -- further -- as sintering acid -- $Li_2 O$, $Na_2 O$, and MgO , CaO and SiO_2 It added and mixed for 24 hours. The mixed powder was dried under reduced pressure of 500mmHg(s), and the dry powder was lightly re-mixed with the mortar.

[0014] It is the moulding pressure of 1000kg/cm² after temporary shaping and by the rubber press to a tablet with a diameter [of 50mm], and a height of 15mm about this powder. It fabricated.

[0015] This Plastic solid was put into the electric furnace, the temperature up was carried out by 100 degrees C/hr, and it cooled by 100 degrees C/hr after 5-hour baking at predetermined temperature. The obtained sintered compact was processed into the sample with a diameter [of 15mm], and a thickness of 1mm. Both sides of a sample carried out mirror plane finishing with 1-micrometer diamond paste.

[0016] The examples 1-18 shown in a table 1 are aluminum $2O_3$ of 99.99 % of the weight of purity, To what added the lanthanide or Cr element component on the basis of setting the presentation ratio of $2OY_3$ powder to 42.9:57.1 (namely, a mole ratio 5:3) As sintering acid, it is $Li_2 O$, $Na_2 O$, and MgO , CaO and SiO_2 . More than a kind is added within a patent claim. aluminum $2O_3$ and $Y_2 O_3$ The thing which fluctuated a powdered specific surface area in the range of 2-50m² / g, and 5-100m² / g, respectively and the thing to which sintering temperature was changed to 1600-1800 degrees C, and the result to which the firing environments was changed further the inside of oxygen, hydrogen, and a vacuum are shown. In addition, although only Nd, Ho, Tm, and Cr were indicated as a lanthanide and Cr, and a Ti element, the equivalent result was obtained also in other quality of an additive here.

[0017]

[A table 1]

| 実施例 | Al ₂ O ₃ の 比表面積 (m ² /g) | Y ₂ O ₃ の 比表面積 (m ² /g) | 発光元素 | 添加量 (at%) | 焼結助剤 | 添加量 (ppm) | 焼成温度 (°C) | 焼成時間 (hr) | 焼成 雰囲気 | 焼結体 密度 (g/cm ³) | 透過率 (%)※ |
|-----|---|--|------------|---------------|-------------------------------------|--------------|--------------|--------------|-----------|-----------------------------------|-------------|
| 1 | 2 | 5 | Nd | 1.0 | Li ₂ O | 1000 | 1700 | 5 | 真空 | 4.54 | 76 |
| 2 | 8 | 25 | Nd | 1.0 | Li ₂ O | 1000 | 1700 | 5 | 真空 | 4.55 | 80 |
| 3 | 20 | 50 | Nd | 1.0 | Li ₂ O | 1000 | 1700 | 5 | 真空 | 4.54 | 79 |
| 4 | 50 | 100 | Nd | 1.0 | Li ₂ O | 180 | 1700 | 5 | 真空 | 4.54 | 78 |
| 5 | 8 | 25 | Nd | 1.0 | MgO | 500 | 1700 | 5 | 酸素 | 4.54 | 79 |
| 6 | 8 | 25 | Nd | 1.0 | MgO | 4500 | 1700 | 5 | 水素 | 4.54 | 79 |
| 7 | 8 | 25 | Nd | 1.0 | CaO | 4000 | 1600 | 5 | 真空 | 4.53 | 76 |
| 8 | 8 | 25 | Nd | 1.0 | CaO | 400 | 1800 | 5 | 真空 | 4.55 | 79 |
| 9 | 8 | 25 | Nd | 0.6 | Na ₂ O | 360 | 1700 | 5 | 真空 | 4.55 | 80 |
| 10 | 8 | 25 | Nd | 4.0 | Na ₂ O | 800 | 1700 | 5 | 真空 | 4.54 | 79 |
| 11 | 8 | 25 | Nd | 8.0 | Na ₂ O | 800 | 1700 | 5 | 真空 | 4.54 | 79 |
| 12 | 8 | 25 | Nd | 12.0 | Na ₂ O | 800 | 1700 | 5 | 真空 | 4.54 | 79 |
| 13 | 8 | 25 | Tm, Ho | 5.4, 0.4 | Li ₂ O, SiO ₂ | 3000, 10000 | 1700 | 5 | 真空 | 4.53 | 75 |
| 14 | 8 | 25 | Tm, Ho | 5.4, 0.4 | MgO, SiO ₂ | 500, 1500 | 1700 | 5 | 真空 | 4.54 | 80 |
| 15 | 8 | 25 | Tm, Ho | 5.4, 0.4 | Na ₂ O, SiO ₂ | 400, 1800 | 1700 | 5 | 真空 | 4.54 | 80 |
| 16 | 8 | 25 | Tm, Ho, Cr | 6.0, 0.4, 0.8 | CaO, SiO ₂ | 700, 600 | 1700 | 5 | 真空 | 4.54 | 79 |
| 17 | 8 | 25 | Tm, Ho, Cr | 6.0, 0.4, 0.8 | Li ₂ O, SiO ₂ | 3000, 10000 | 1700 | 5 | 真空 | 4.53 | 74 |
| 18 | 8 | 25 | Tm, Ho, Cr | 6.0, 0.4, 0.8 | MgO, SiO ₂ | 600, 7000 | 1700 | 5 | 真空 | 4.54 | 77 |

※：測定波長700nm

When the YAG single crystal by which example marketing of a comparison is carried out was cut down in the same sample size and permeability was measured after double-sided polishing, permeability with a wavelength of 700nm was 80%.

[0018] the examples 1-14 of a comparison shown in a table 2 -- commercial aluminum 2O3 and Y2 O3

the case where powder (specific surface area of $0.5\text{ m}^2/\text{g}$, $2\text{ m}^2/\text{g}$) is used -- or aluminum 2O_3 Or Y_2O_3 That one of whose powder is outside a claim, To this, moreover, Li_2O in a claim, Na_2O , MgO , CaO , SiO_2 As a result of being the case where it adds, it is aluminum 2O_3 in a claim, and Y_2O_3 . It is Li_2O , Na_2O , and MgO , CaO and SiO_2 to powder. The result of the addition ***** case besides a generic claim is shown.

[0019] In sintering temperature, the effect of each component which is data and was added as sintering acid of having held the example 14 of a comparison for 100 hours for 5 hours serves as a difference of permeability, and the examples 1-13 of a comparison are shown.

[0020]

[A table 2]

| 比較例 | Al ₂ O ₃ の 比表面積 (m ² /g) | Y ₂ O ₃ の 比表面積 (m ² /g) | 発光元素 | 添加量 (at%) | 焼結助剤 | 添加量 (ppm) | 焼成温度 (℃) | 焼成時間 (hr) | 焼結体密度 (g/cm ³) | 透過率 (%)※ |
|-----|---|--|------------|---------------|-------------------------------------|--------------|-------------|--------------|-------------------------------|-------------|
| 1 | 0.5 | 2 | Nd | 1.0 | Li ₂ O | 1000 | 1700 | 5 | 4.51 | 12 |
| 2 | 0.5 | 2 | Nd | 1.0 | Na ₂ O | 360 | 1700 | 5 | 4.52 | 13 |
| 3 | 0.5 | 28 | Nd | 1.0 | MgO | 500 | 1700 | 5 | 4.53 | 18 |
| 4 | 0.5 | 28 | Nd | 1.0 | CaO | 4000 | 1700 | 5 | 4.53 | 20 |
| 5 | 8 | 2 | Nd | 1.0 | Li ₂ O, SiO ₂ | 3000, 10000 | 1700 | 5 | 4.52 | 15 |
| 6 | 8 | 2 | Nd | 1.0 | Na ₂ O, SiO ₂ | 4000, 8000 | 1700 | 5 | 4.51 | 16 |
| 7 | 8 | 28 | Nd | 1.0 | MgO, SiO ₂ | 16000, 17000 | 1700 | 5 | 4.54 | 14 |
| 8 | 8 | 28 | Nd | 1.0 | CaO, SiO ₂ | 17000, 16000 | 1700 | 5 | 4.54 | 16 |
| 9 | 8 | 28 | Tm, Ho | 5.4, 0.4 | Li ₂ O | 30000 | 1700 | 5 | 4.54 | 18 |
| 10 | 8 | 28 | Tm, Ho | 5.4, 0.4 | Li ₂ O, SiO ₂ | 15000, 20000 | 1700 | 5 | 4.53 | 15 |
| 11 | 8 | 28 | Tm, Ho, Cr | 6.0, 0.4, 0.8 | MgO | 40000 | 1700 | 5 | 4.54 | 17 |
| 12 | 8 | 28 | Tm, Ho, Cr | 6.0, 0.4, 0.8 | MgO, SiO ₂ | 20000, 20000 | 1700 | 5 | 4.54 | 13 |
| 13 | 8 | 28 | Nd | 1.0 | — | — | 1700 | 5 | 4.53 | 28 |
| 14 | 8 | 28 | Nd | 1.0 | — | — | 1700 | 100 | 4.54 | 78 |

※：測定波長700nm

Since powdered reactivity is low, many phases which show optical anisotropy exist in a sintered compact, and, for this reason, an example article has low permeability, when a commercial YAG single

crystal and the permeability of an abbreviation EQC can be appeared and powder with a small specific surface area is used, or when one of powder uses the powder of the specific surface area besides a claim. Furthermore, it is Li_2O in a claim, Na_2O , and MgO , CaO and SiO_2 to this combination. Even if it adds, the improvement in permeability is not found. Moreover, Li_2O , Na_2O , and MgO , CaO and SiO_2 When an addition was below a claim, the effect of promotion of sintering was not seen, but the quality of an additive deposited all over the grain boundary, and when there were many additions, abnormality grain growth took place and permeability became low at reverse.

[0021]

[Effect of the Invention] The following effects can be done so by this invention.

[0022] (1) Don't need the powder composition by the wet method expensive in cost with complicated and an alkoxide, a coprecipitation method, etc., either, but it becomes compoundable [the transparent YAG ceramics which has an optical property almost equivalent to a single crystal according to a comparatively easy process].

[0023] (2) The transparent YAG ceramics which added the obtained various elements is suitably used as a laser oscillation smallness rod.

[0024] (3) Since the transparent YAG ceramics which added the obtained various elements can make into high concentration the element contributed to laser oscillation as compared with the conventional single crystal, it can oscillate the laser of high power and can miniaturize it from the conventional single crystal.

[0025] (4) since the manufacturing method itself can compound with different ceramic technology from the former -- large compaction of the sharp fall of a manufacturing cost, and a manufacturing process -- creation of a large-sized rod or slab is still more possible.

[Translation done.]